



⑬ **BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT**

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 198 23 871 A 1**

⑤ Int. Cl.⁶:
C 08 F 10/02
C 08 F 2/18
C 08 F 4/72
C 08 F 4/80

⑲ Aktenzeichen: 198 23 871.1
⑳ Anmeldetag: 28. 5. 98
㉑ Offenlegungstag: 2. 12. 99

DE 198 23 871 A 1

⑦① Anmelder:

Aventis Research & Technologies GmbH & Co KG,
65929 Frankfurt, DE

⑦② Erfinder:

Mecking, Stefan, Dr., 79110 Freiburg, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

⑤④ Suspensionsphasenverfahren für die Polymerisation von Ethylen

⑤⑦ Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf ein Suspensionsverfahren zur Polymerisation von Ethylen unter Verwendung von Katalysatorzusammensetzungen, enthaltend einen Polymerisationskatalysator auf Basis einer späten Übergangsmetallkomponente und mindestens einen weiteren Polymerisationskatalysator auf Basis einer frühen oder späten Übergangsmetallkomponente.

DE 198 23 871 A 1

Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf ein Suspensionsverfahren zur Polymerisation von Ethylen unter Verwendung von Katalysatorzusammensetzungen, enthaltend einen Polymerisationskatalysator auf Basis einer späten Übergangsmetallkomponente und mindestens einen weiteren Polymerisationskatalysator auf Basis einer Übergangsmetallkomponente.

Die Verwendung von Katalysatoren des Ziegler-Typs oder des Metallocen-Typs für die Polymerisation von unpolaren Olefinen, wie Ethylen und Propylen, ist bekannt. Üblicherweise bestehen solche Katalysatoren aus einer frühen Übergangsmetallverbindung, zum Beispiel einer halogenidhaltigen Titan- oder Zirkonverbindung, in Kombination mit einem Überschuss eines Cokatalysators, zum Beispiel einer Aluminium-Verbindung. In jüngerer Zeit ist die Aktivierung von geeigneten Übergangsmetallverbindungen mit stöchiometrischen Mengen eines Cokatalysators, wie einem $[\text{Ph}_3\text{C}]^+$ oder $[\text{Me}_2\text{NPh}]^+$ Salz eines nicht-koordinierenden Anions, beschrieben worden.

Die Verwendung von Katalysatorzusammensetzungen, welche zwei oder mehrere unterschiedliche Olefinpolymerisations-Katalysatoren des Ziegler-Typs oder des Metallocenen-Typs enthalten ist bekannt. So beschreibt beispielsweise WO-95/11,264 die Kombination zweier Katalysatoren, von denen der eine ein Polyethylen von unterschiedlicher mittlerer Molmasse erzeugt als der andere, zur Darstellung von Reaktorblends mit breiten Molekulargewichtsverteilungen. Die erhaltenen Polymerblends zeigen verbesserte Verarbeitungs- und Gebrauchseigenschaften.

Für die Einstellung der Gebrauchs- und Verarbeitungseigenschaften von Polyethylenen ist oft die Einführung von Verzweigungen wünschenswert.

Die Verwendung von bimetalischen Katalysatoren zur Polymerisation von Ethylen zu verzweigten Polymeren, unter Oligomerisierung eines Teiles des Ethylens durch eine Katalysatorkomponente, und Copolymerisation der so gebildeten Oligomere mit Ethylen durch die andere Katalysatorkomponente, ist bekannt (vgl. Beach, David L.; Kissin, Yury V.; J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed. 1984, 22, 3027-42. Ostoja-Starzewski, K. A.; Witte, J.; Reichert, K. H.; Vasililiu, G. in Transition Metals and Organometallics as Catalysts for Olefin Polymerization. Kaminsky, W.; Sinn, H. (Hrsg.); Springer-Verlag; Heidelberg; 1988; S. 349-360). Letztere Literaturstelle beschreibt z. B. die Verwendung eines nickelhaltigen Oligomerisierungskatalysators in Kombination mit einem chromhaltigen Polymerisationskatalysator. Auf diese Art und Weise können verzweigte Polyolefine aus Ethylen hergestellt werden, ohne das weitere Comonomere zugesetzt werden müssen. Die Aktivität der Nickelkomponente ist jedoch im Vergleich zu Ziegler- oder Metallocenkatalysatoren unbefriedigend gering.

In WO-96/23,010 beschreiben Brookhart et al. Katalysatoren für die Polymerisation von Ethylen und α -Olefinen, welche auf späten Übergangsmetallen wie Nickel oder Palladium basieren. Mit diesen hochaktiven Katalysatoren kann aus Ethylen ohne Zusatz eines Comonomeren ein hochverzweigtes Homopolymer erhalten werden.

In WO-97/48,735 und WO-97/38,024 sowie der noch nicht offengelegten deutschen Patentanmeldung P 19707236.4 werden Polymerisationskatalysatoren beschrieben, welche eine frühe Übergangsmetallkomponente, d. h. ein Metallocen oder einen Ziegler-Katalysator, und eine späte Übergangsmetallkomponente, bevorzugt die in WO-96/23,010 aufgeführten, enthalten. Damit können beispielsweise aus Ethylen Reaktorblends von linearen und verzweigten Ethylen-Homopolymeren erzeugt werden. Diese zeigen vorteilhafte Gebrauchseigenschaften.

Aufgrund ihrer Verzweigungsstruktur können die mit Polymerisationskatalysatoren auf Basis später Übergangsmetalle, wie den in WO-96/23,010 beschriebenen Katalysatoren, erhaltenen Ethylen-Homopolymere, im Gegensatz zu herkömmlichen mit Metallocen- oder Zieglerkatalysatoren erhaltenen Ethylen-Homopolymeren, bei Durchführung der Polymerisation in flüssiger Phase in üblichen Reaktionsmedien, wie z. B. Hexan oder Toluol, bereits bei Temperaturen unterhalb von 100°C, wie sie für gebräuchliche technische Suspensionsverfahren üblich sind, eine Lösung im Reaktionsmedium bilden. Dieses kann bei Reaktorblendverfahren unter Anwendung derartiger Katalysatoren in einem Flüssigphasenverfahren aufgrund der unterschiedlichen Löslichkeit der Komponenten des erhaltenen Polymergemisches zu deren Auftrennung führen.

So werden in WO-97/48,735 und WO-97/38,024 sowie der noch nicht offengelegten deutschen Patentanmeldung P 19707236.4 die aus der Polymerisation in Reaktionsmedien wie Toluol oder Hexan erhaltenen Reaktionsgemische nicht etwa direkt einer Filtration oder Zentrifugation zur Abtrennung des Polymeren vom Reaktionsmedium unterworfen, sondern zunächst in eine größere Menge eines Fällungsmittels, beispielsweise Aceton oder Methanol eingegossen, oder unter Vakuum das Reaktionsmedium entfernt. Die Auflösung eines Teils des Polymerproduktes im Reaktionsmedium ist meist nachteilig, da die der Polymerisation nachfolgende Aufarbeitung sowie das Polymerisationsverfahren selber aufwendiger und somit unwirtschaftlicher werden. Zudem wird eine gute Durchmischung der Polymere, welche prinzipiell durch die gleichzeitige Entstehung im Polymerisationsreaktor begünstigt wird, zunichte gemacht.

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung bestand darin, ein Verfahren zur Verfügung zu stellen, welche die obengenannten Nachteile vermeidet.

Überraschend wurde gefunden, daß diese Aufgabe durch Einsatz bestimmter ausgewählter Katalysatorzusammensetzungen und unter bestimmten ausgewählten Polymerisationsbedingungen gelöst werden kann.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist somit ein Suspensions-Polymerisationsverfahren zur Herstellung von Polyethylen durch Polymerisation von Ethylen in Gegenwart einer Katalysatorzusammensetzung enthaltend

A) mindestens einen Polymerisationskatalysator auf Basis einer späten Übergangsmetallkomponente, der ein Polyethylen mit einem Verzweigungsgrad von 0-40 Verzweigungen, vorzugsweise 2-35, besonders bevorzugt 5-15, je 1000 Methylen-Gruppen erzeugt und

B) mindestens einen weiteren Polymerisationskatalysator auf Basis eines frühen oder späten Übergangsmetalles,

und die Polymerisation in Gegenwart eines unter den Reaktionsbedingungen flüssigen Mediums unter erhöhtem Druck durchgeführt wird und die Abtrennung des entstandenen Polymeren vom flüssigen Reaktionsmedium ohne Zusatz von Fällungsmitteln erfolgt.

Mit Hilfe des erfindungsgemäßen Verfahrens ist es möglich das erhaltene Polymer, das während der Polymerisation vollständig aus dem Reaktionsmedium ausfällt, ohne die zuvor beschriebenen Nachteile zu isolieren.

Unter dem Begriff Fällungsmittel werden solche Mittel verstanden, die die Löslichkeit des Polymeren im flüssigen Reaktionsmedium vermindern.

Unter vollständigem Ausfallen wird hierbei verstanden, daß das Reaktionsmedium nach beendeter Polymerisationsreaktion weniger als 15% (bezogen auf die insgesamt umgesetzte Menge Ethylen), vorzugsweise weniger als 5%, durch Oligomerisation oder Polymerisation gebildete Verbindungen gelöst enthält.

Unter der Polymerisation von Ethylen wird die Umsetzung zu Polymeren verstanden, welche in der Summe maximal 3 gew.-% eines oder mehrerer olefinischer Comonomere enthalten; unter Polyethylen ein durch die erfindungsgemäße Polymerisation von Ethylen erhaltenes Polymer. Unter der Homopolymerisation von Ethylen wird die Polymerisation von Ethylen ohne Zusatz von Comonomeren verstanden, unter Ethylen-Homopolymer ein durch die erfindungsgemäße Homopolymerisation erhaltenes Polymer.

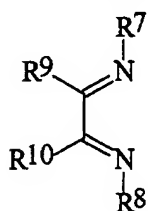
Unter einem frühen Übergangsmetall werden die Metalle der Gruppen IIIa bis VIIa des Periodensystems der Elemente sowie die Metalle der Gruppe der Lanthanoiden verstanden.

Unter einem späten Übergangsmetall werden die Metalle der Gruppen VIIa und IB des Periodensystems der Elemente verstanden.

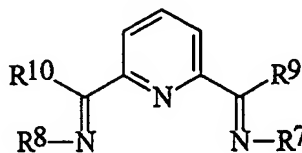
Die erfindungsgemäß eingesetzte Katalysatorzusammensetzung enthält mindestens zwei Polymerisationskatalysatoren, von denen mindestens einer ein Polymerisationskatalysator auf Basis einer späten Übergangsmetallkomponente ist, der ein Polyethylen mit einem Verzweigungsgrad von 0-40, vorzugsweise 2-35, besonders bevorzugt 5-15, erzeugt. Jede Übergangsmetallkomponente enthält jeweils genau ein Übergangsmetall.

Als Katalysatorkomponente auf Basis eines späten Übergangsmetalls enthält die erfindungsgemäß verwendete Katalysatorzusammensetzung bevorzugt eine Nickel-, Palladium-, Platin-, Eisen-, Ruthenium-, Kobalt- oder Rhodiumverbindung, besonders bevorzugt eine Nickel-, Eisen- oder Palladiumverbindung.

Die späte Übergangsmetallverbindung enthält bevorzugt ausschließlich oder in Kombination mit anderen Liganden, solche Liganden welche über zwei oder mehrere Atome chelatisierend an das Metall koordinieren. Bevorzugt handelt es sich bei den beiden koordinierenden Atomen um Stickstoffatome. Besonders bevorzugt sind Liganden der folgenden Formeln II und/oder III



(II)



(III)

worin

R^7 , R^8 unabhängig voneinander gleich oder verschieden C_1 - C_{40} -Kohlenwasserstoffreste, in welchen vorzugsweise das am Stickstoffatom gebundene Kohlenstoffatom mit mindestens zwei weiteren Kohlenstoffatomen verbunden ist. Bevorzugt sind R^7 und R^8 C_6 - C_{20} -Arylreste, die vorzugsweise in beiden ortho-Stellungen substituiert sind, z. B. mit C_1 - C_{10} -Alkylresten wie Methyl oder Isopropyl.

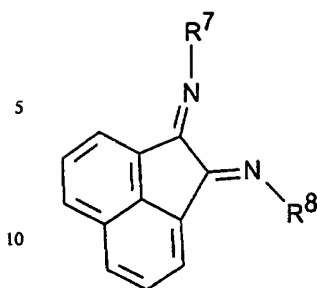
R^9 , R^{10} unabhängig voneinander gleich oder verschieden ein Wasserstoffatom oder ein C_1 - C_{40} -Kohlenwasserstoffrest, wie C_1 - C_{20} -Alkyl oder C_6 - C_{20} -Aryl, oder R^9 und R^{10} zusammen ein Ringsystem bilden, welches sich vorzugsweise von Acenaphtenchinon ableitet, bedeutet.

Besonders bevorzugt sind Nickel- oder Palladiumverbindungen, insbesondere in den Oxidationsstufen null oder zwei und mit den Liganden der Formel II, sowie Eisenverbindungen mit Liganden der Formel III.

Die erfindungsgemäße Katalysatorzusammensetzung enthält als Katalysatorkomponente auf Basis eines späten Übergangsmetalls vorzugsweise die in WO-96/23,010 genannten Nickel- oder Palladiumverbindungen, die einen zweizähnig über Stickstoffatome koordinierenden Liganden aufweisen, und ebenfalls Bestandteil der vorliegenden Beschreibung sind.

Es kann die späte Übergangsmetallkomponente bereits den am Metall koordinierenden Liganden enthalten oder sie kann durch Kombination einer geeigneten Übergangsmetallkomponente mit dem freien Liganden oder einem Liganden-derivat "in situ" (d. h. im Polymerisationsreaktor) hergestellt werden.

Beispiele für besonders geeignete späte Übergangsmetallkomponente sind im folgenden aufgeführt. Dabei bezieht sich die Bezeichnung "An" auf Liganden, in denen die Reste R^9 und R^{10} ein von Acenaphtenchinon abgeleitetes Ringsystem bilden, welche in der nachfolgenden Formel dargestellt sind:



In der nachfolgenden Auflistung bedeuten Me = Methyl, Et = Ethyl und ⁱPr = iso-Propyl.

15 Die beispielhaften späten Übergangsmetallverbindungen sind:

- [((2,6-ⁱPr₂C₆H₃)-N=C(H)-C(H)=N-(2,6-ⁱPr₂C₆H₃))NiBr₂]
 [((2,6-Me₂C₆H₃)-N=C(H)-C(H)=N-(2,6-Me₂C₆H₃))NiBr₂]
 [((2,6-Me₂C₆H₃)-N=C(Me)-C(Me)=N-(2,6-Me₂C₆H₃))NiBr₂]
 [((2,6-Me₂C₆H₃)-N=C(An)-C(An)=N-(2,6-Me₂C₆H₃))NiBr₂]
 20 [((2,6-ⁱPr₂C₆H₃)-N=C(H)-C(H)=N-(2,6-ⁱPr₂C₆H₃))NiMe₂]
 [((2,6-Me₂C₆H₃)-N=C(H)-C(H)=N-(2,6-Me₂C₆H₃))NiMe₂]
 [((2,6-Me₂C₆H₃)-N=C(Me)-C(Me)=N-(2,6-Me₂C₆H₃))NiMe₂]
 [((2,6-Me₂C₆H₃)-N=C(An)-C(An)=N-(2,6-Me₂C₆H₃))NiMe₂]
 [((2,6-((2,6-ⁱPr₂C₆H₃)-N=C(Me))₂pyridin)FeBr₂]
 25 [((2,6-((2,6-ⁱPr₂C₆H₃)-N=C(Me))₂pyridin)FeBr₃]
 [((2,6-((2,6-Me₂C₆H₃)-N=C(Me))₂pyridin)FeBr₂]
 [((2,6-((2,6-ⁱPr₂C₆H₃)-N=C(Me))₂pyridin)CoBr₂]
 [((2,6-((2,6-ⁱPr₂C₆H₃)-N=C(Me))₂pyridin)CoBr₃]
 [((2,6-((2,6-Me₂C₆H₃)-N=C(Me))₂pyridin)CoBr₂]
 30 [((2,6-((2,6-Me₂C₆H₃)-N=C(Me))₂pyridin)CoBr₃].

Anstelle der aufgeführten Dibromide können auch die entsprechenden Verbindungen, in welchen einer oder beide der Bromid-Liganden durch Chlorid, Iodid oder Methyl ersetzt sind, verwendet werden.

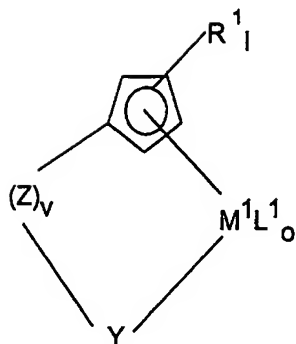
Die Katalysatorzusammensetzung enthält mindestens eine weitere Katalysatorkomponente. Dabei handelt es sich um eine Katalysatorkomponente auf Basis eines frühen Übergangsmetall, oder um eine weitere Katalysatorkomponente auf Basis eines späten Übergangsmetall entsprechend der obigen Beschreibung.

Als Katalysatorkomponente auf Basis eines frühen Übergangsmetall enthält die erfindungsgemäß verwendete Katalysatorzusammensetzung bevorzugt sogenannte Ziegler-Katalysatorkomponenten (wie z. B. beschrieben in Falbe, J.; Regitz, M. (Hrsg.); Römpp Chemie Lexikon; 9. Aufl.; Thieme; 1992; New York; Bd. 6, S. 5128-5129 oder Diederich, B.; Appl. Polym. Symp. 1975, 26, 1-11 oder BE 737778 (1968)) und/oder Metallocen-Katalysatorkomponenten. Bevorzugt sind Metallocen-Katalysatorkomponenten.

Bei der Ziegler-Katalysatorkomponente handelt es sich bevorzugt um eine Verbindung eines Metalls der Gruppe IVa, (z. B. Titan, Zirkonium oder Hafnium), Va (z. B. Vanadium oder Niob) oder VIa (z. B. Chrom oder Molybdän) des Periodensystems der Elemente. Bevorzugt sind Halogenide, Oxide, Oxyhalogenide, Hydroxide oder Alkoxide. Exemplarische aber nicht limitierende Beispiele für Ziegler-Katalysatorkomponenten sind: Titantrichlorid, Zirkontetrachlorid, Hafniumtetrachlorid, Titantrichlorid, Vanadiumtrichlorid, Vanadiumoxychlorid, Chromtrichlorid oder Chromoxid.

Als Metallocen-Katalysatorkomponenten werden z. B. Cyclopentadienylkomplexe verstanden. Bevorzugt sind Cyclopentadienylkomplexe von Metallen der Gruppe IIIa und der Gruppe der Lanthanoide (z. B. Lanthan oder Yttrium), sowie Metalle der Gruppe IVa (z. B. Titan, Zirkonium oder Hafnium), Va (z. B. Vanadium oder Niob) oder VIa des Periodensystems der Elemente (z. B. Chrom oder Molybdän), besonders bevorzugt sind Cyclopentadienylkomplexe von Titan, Zirkonium oder Hafnium. Die Cyclopentadienylkomplexe können z. B. verbrückte oder unverbrückte Biscyclopentadienylkomplexe sein, wie sie z. B. in EP-A-0,129,368, EP-A-0,561,479, EP-A-0,545,304 und EP-A-0,576,970 beschrieben sind, Monocyclopentadienylkomplexe, wie verbrückte Amidocyclopentadienylkomplexe die z. B. in EP-A-0,416,815 beschrieben sind, mehrkernige Cyclopentadienylkomplexe wie in EP-A-0,632,063 beschrieben, π -Ligand substituierte Tetrahydropentalene wie in EP-A-0,659,758 beschrieben oder π -Ligand substituierte Tetrahydroindene wie in EP-A-0,661,300 beschrieben.

Bevorzugte Metallocen-Katalysatorkomponenten sind unverbrückte oder verbrückte Metallocenverbindungen der Formel I,



(1)

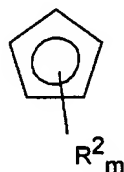
worin

M^1 ein Metall der Gruppe IIIa, IVa, Va oder VIa des Periodensystems der Elemente ist, insbesondere Ti, Zr oder Hf, R^1 gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom oder SiR_3^3 sind, worin R^3 gleich oder verschieden ein Wasserstoffatom oder eine C_1 - C_{40} -kohlenstoffhaltige Gruppe wie C_1 - C_{20} -Alkyl, C_1 - C_{10} -Fluoralkyl, C_1 - C_{10} -Alkoxy, C_6 - C_{20} -Aryl, C_6 - C_{10} -Fluoraryl, C_6 - C_{10} -Aryloxy, C_2 - C_{10} -Alkenyl, C_7 - C_{40} -Arylalkyl, C_7 - C_{40} -Alkylaryl oder C_8 - C_{40} -Arylalkenyl sind, oder R^1 sind eine C_1 - C_{30} -kohlenstoffhaltige Gruppe wie C_1 - C_{25} -Alkyl, z. B. Methyl, Ethyl, tert.-Butyl, Cyclohexyl oder Octyl, C_2 - C_{25} -Alkenyl, C_3 - C_{15} -Alkylalkenyl, C_6 - C_{24} -Aryl, C_5 - C_{24} -Heteroaryl wie Pyridyl, Furyl oder Chinolyl, C_7 - C_{30} -Arylalkyl, C_7 - C_{30} -Alkylaryl, fluorhaltiges C_1 - C_{25} -Alkyl, fluorhaltiges C_6 - C_{24} -Aryl, fluorhaltiges C_7 - C_{30} -Arylalkyl, fluorhaltiges C_7 - C_{30} -Alkylaryl oder C_1 - C_{12} -Alkoxy ist, oder zwei oder mehrere Reste R^1 können so miteinander verbunden sein, daß die Reste R^1 und die sie verbindenden Atome des Cyclopentadienylringes ein C_4 - C_{24} -Ringsystem bilden, welches seinerseits substituiert sein kann,

l gleich 5 für $v = 0$, und l gleich 4 für $v = 1$ ist,

Y entweder

- a) ein Element der V. (z. B. Stickstoff oder Phosphor) oder VI. (z. B. Sauerstoff oder Schwefel) Hauptgruppe des Periodensystems der Elemente ist, welches einen oder zwei C_1 - C_{20} -Kohlenwasserstoffsubstituenten wie C_1 - C_{10} -Alkyl oder C_6 - C_{20} -Aryl trägt, oder
b) eine Rest der Formel



ist,

worin

R^2 gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom oder SiR_3^3 sind, worin R^3 gleich oder verschieden ein Wasserstoffatom oder eine C_1 - C_{40} -kohlenstoffhaltige Gruppe wie C_1 - C_{20} -Alkyl, C_1 - C_{10} -Fluoralkyl, C_1 - C_{10} -Alkoxy, C_6 - C_{14} -Aryl, C_6 - C_{10} -Fluoraryl, C_6 - C_{10} -Aryloxy, C_2 - C_{10} -Alkenyl, C_7 - C_{40} -Arylalkyl, C_7 - C_{40} -Alkylaryl oder C_8 - C_{40} -Arylalkenyl sind, oder R^2 sind eine C_1 - C_{30} -kohlenstoffhaltige Gruppe wie C_1 - C_{25} -Alkyl, z. B. Methyl, Ethyl, tert.-Butyl, Cyclohexyl oder Octyl, C_2 - C_{25} -Alkenyl, C_3 - C_{15} -Alkylalkenyl, C_6 - C_{24} -Aryl, C_5 - C_{24} -Heteroaryl, z. B. Pyridyl, Furyl oder Chinolyl, C_7 - C_{30} -Arylalkyl, C_7 - C_{30} -Alkylaryl, fluorhaltiges C_1 - C_{25} -Alkyl, fluorhaltiges C_6 - C_{24} -Aryl, fluorhaltiges C_7 - C_{30} -Arylalkyl, fluorhaltiges C_7 - C_{30} -Alkylaryl oder C_1 - C_{12} -Alkoxy ist, oder zwei oder mehrere Reste R^2 können so miteinander verbunden sein, daß die Reste R^2 und die sie verbindenden Atome des Cyclopentadienylringes ein C_4 - C_{24} -Ringsystem bilden, welches seinerseits substituiert sein kann, und m gleich 5 für $v = 0$, und m gleich 4 für $v = 1$ ist,

L^1 gleich oder verschieden sein können und ein Wasserstoffatom, ein C_1 - C_{20} -Kohlenwasserstoffrest wie C_1 - C_{10} -Alkyl oder C_6 - C_{20} -Aryl, ein Halogenatom, oder OR^6 , SR^6 , $OSiR_3^6$, SiR_3^6 , PR_2^6 oder NR_2^6 bedeuten, worin R^6 ein Halogenatom, eine C_1 - C_{10} -Alkylgruppe, eine halogenierte C_1 - C_{10} -Alkylgruppe, eine C_6 - C_{20} -Arylgruppe oder eine halogenierte C_6 - C_{20} -Arylgruppe sind, oder L^1 sind eine Toluolsulfonyl-, Trifluoracetyl-, Trifluoracetoxyl-, Trifluormethansulfonyl-, Nonafluorbutansulfonyl- oder 2,2,2-Trifluorethansulfonyl-Gruppe,

o eine ganze Zahl von 1 bis 4, bevorzugt 2 ist,

Z ein verbrückendes Strukturelement zwischen den beiden Cyclopentadienylringen bezeichnet und v ist 0 oder 1.

Beispiele für Z sind Gruppen $(M^2R^4R^5)_x$, worin M^2 Kohlenstoff, Silizium, Germanium oder Zinn ist, x gleich 1, 2 oder 3 ist, und R^4 und R^5 gleich oder verschieden ein Wasserstoffatom oder eine C_1 - C_{20} -kohlenwasserstoffhaltige Gruppe wie C_1 - C_{10} -Alkyl, C_6 - C_{14} -Aryl oder Trimethylsilyl bedeuten. Bevorzugt ist Z gleich CH_2 , CH_2CH_2 , $CH(CH_3)CH_2$, $CH(CH_3)CH_2CH_2$, $C(CH_3)_2$, $(CH_3)_2Si$, $(CH_3)_2Ge$, $(CH_3)_2Sn$, $(C_6H_5)_2Si$, $(C_6H_5)(CH_3)Si$, $(C_6H_5)_2Ge$, $(C_6H_5)_2Sn$, $(CH_2)_4Si$, $CH_2Si(CH_3)_2$, $o-C_6H_4$ oder $2,2'-(C_6H_4)_2$. Z kann auch mit einem oder mehreren Resten R^1 und/oder R^2 ein mono- oder polycyclisches Ringsystem bilden.

Exemplarische aber nicht limitierende Beispiele für Metallocen-Katalysatorkomponenten sind:

- Bis(cyclopentadienyl)titandichlorid
- Bis(indenyl)titandichlorid
- Bis(flourenyl)titandichlorid
- 5 Bis(tetrahydroindenyl)titandichlorid
- Bis(pentamethylcyclopentadienyl)titandichlorid
- Bis(trimethylsilylcyclopentadienyl)titandichlorid
- Bis(trimethoxysilylcyclopentadienyl)titandichlorid
- Bis(isobutylcyclopentadienyl)titandichlorid
- 10 Bis(3-butenylcyclopentadienyl)titandichlorid
- Bis(methylcyclopentadienyl)titandichlorid
- Bis(1-,3-di-tert.butylcyclopentadienyl)titandichlorid
- Bis(trifluoromethylcyclopentadienyl)titandichlorid
- Bis(tert.butylcyclopentadienyl)titandichlorid
- 15 Bis(n-butylcyclopentadienyl)titandichlorid
- Bis(phenylcyclopentadienyl)titandichlorid
- Bis(N,N-dimethylaminomethyl-cyclopentadienyl)titandichlorid
- Bis(1,3-dimethylcyclopentadienyl)titandichlorid
- Bis(1-methyl-3-n-butylcyclopentadienyl)titandichlorid
- 20 (Cyclopentadienyl)(methylcyclopentadienyl)titandichlorid
- (Cyclopentadienyl)(n-butylcyclopentadienyl)titandichlorid
- (Methylcyclopentadienyl)(n-butylcyclopentadienyl)titandichlorid
- (Cyclopentadienyl)(1-methyl-3-n-butylcyclopentadienyl)titandichlorid
- [(Cyclopentadienyl)dimethylsilyl](phenyl)amido]titandichlorid
- 25 [(Cyclopentadienyl)dimethylsilyl](methyl)amido]titandichlorid
- [(Cyclopentadienyl)dimethylsilyl](tert.-butyl)amido]titandichlorid
- [(Cyclopentadienyl)dimethylsilyl](cyclohexyl)amido]titandichlorid
- Bis(cyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid
- Bis(indenyl)zirkoniumdichlorid
- 30 Bis(flourenyl)zirkoniumdichlorid
- Bis(tetrahydroindenyl)zirkoniumdichlorid
- Bis(1,3-ditert.butylcyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid
- Bis(tetramethylcyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid
- Bis(trimethylsilylcyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid
- 35 Bis(trimethoxysilylcyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid
- Bis(isobutylcyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid
- Bis(3-butenylcyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid
- Bis(methylcyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid
- Bis(trifluoromethylcyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid
- 40 Bis(tert.butylcyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid
- Bis(n-butylcyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid
- Bis(phenylcyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid
- Bis(1,3-dimethylcyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid
- Bis(1-methyl-3-n-butylcyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid
- 45 (Cyclopentadienyl)(methylcyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid
- (Cyclopentadienyl)(n-butylcyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid
- (Methylcyclopentadienyl)(n-butylcyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid
- (Cyclopentadienyl)(1-methyl-3-n-butylcyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid
- Methylenbis(cyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid
- 50 Methylenbis(3-methylcyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid
- Methylenbis(3-n-butylcyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid
- Methylenbis(indenyl)zirkoniumdichlorid
- Methylenbis(tetrahydroindenyl)zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilylbis(cyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid
- 55 Dimethylsilylbis(tetramethylcyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilylbis(2,4,7-trimethylindenyl)zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilylbis(3-methylcyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilylbis(3-n-butylcyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilylbis(indenyl)zirkoniumdichlorid
- 60 Dimethylsilylbis(tetrahydroindenyl)zirkoniumdichlorid
- Isopropylidenbis(cyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid
- Isopropylidenbis(3-trimethylsilylcyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid
- Isopropylidenbis(3-methylcyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid
- Isopropylidenbis(3-n-butylcyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid
- 65 Isopropylidenbis(indenyl)zirkoniumdichlorid
- [(Cyclopentadienyl)dimethylsilyl](phenyl)amido]zirkoniumdichlorid
- [(Cyclopentadienyl)dimethylsilyl](methyl)amido]zirkoniumdichlorid
- [(Cyclopentadienyl)dimethylsilyl](tert.-butyl)amido]zirkoniumdichlorid

[(Cyclopentadienyldimethylsilyl)(cyclohexyl)amido]zirkoniumdichlorid

1-Silacyclopentan-1,1-bis(indenyl)zirkoniumdichlorid

1,6-Bis[methylsilylbis(indenyl)zirkoniumdichlorid]hexan

1,4-Disila-1,4-bis[cyclopentadienylzirkoniumdichlorid]cyclohexan

1,4-Disila-1,4-bis[cyclopentadienyltitandichlorid]cyclohexan

Bis(cyclopentadienyl)hafniumdichlorid

Bis(trimethylsilylcyclopentadienyl)hafniumdichlorid

Bis(methylcyclopentadienyl)hafniumdichlorid

Bis(n-butylcyclopentadienyl)hafniumdichlorid

Bis(1-,3-dimethylcyclopentadienyl)hafniumdichlorid

Methylenbis(cyclopentadienyl)hafniumdichlorid

Methylenbis(3-n-butylcyclopentadienyl)hafniumdichlorid.

Weitere Beispiele sind die entsprechenden Metallocen-Verbindungen, in welchen einer oder beide der Chlorid-Liganden gegen Bromid, Iodid oder Methyl ausgetauscht sind.

Bevorzugt enthält die erfindungsgemäße Katalysatorzusammensetzung einen oder mehrere Aktivatoren wie Lewis-Säuren.

Als lewis-saure Aktivatoren werden bevorzugt Borverbindungen wie Borane oder Aluminiumverbindungen wie Aluminiumalkyle oder Aluminoxane eingesetzt. Beispiele für geeignete Aktivatoren sind Borane wie Trifluorboran, Triphenylboran, Tris(4-fluorophenyl)boran, Tris(3,5-difluorophenyl)boran, Tris(4-fluoromethylphenyl)boran, Tris(pentafluorophenyl)boran, Tris(tolyl)boran, Tris(3,5-dimethylphenyl)boran, Tris(3,5-difluorophenyl)boran, Tris(3,4,5-trifluorophenyl)boran oder Dimethylanilinium [(pentafluorophenyl)boran], $[\text{H}(\text{OEt})_2][\text{B}\{3,5-(\text{CF}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3\}_4]$, Aluminiumalkyle wie $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$, $\text{Al}(\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2)_3$, $\text{Al}(\text{C}_3\text{H}_7)_3$, $\text{Al}((\text{CH}_2)_3\text{CH}_3)_3$, $\text{Al}((\text{CH}_2)_5\text{CH}_3)_3$, $\text{Al}(\text{isoprenyl})_3$, $\text{Al}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$, $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$, $\text{Al}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Cl}_3$ oder AlCl_3 , oder Aluminoxane wie Methylaluminoxan, Isobutylaluminoxan, Butylaluminoxan, Heptylaluminoxan und Methylbutylaluminoxan. Insbesondere bevorzugt werden Aluminoxane eingesetzt.

Der Aktivator kann in beliebigen Mengen bezogen auf die Übergangsmetall-Komponenten der erfindungsgemäßen Katalysatorzusammensetzung eingesetzt werden, bevorzugt wird er in einem Überschuß oder in stöchiometrischen Mengen eingesetzt. Für die Aktivierung der frühen und der späten Übergangsmetall-Komponente der Katalysatorzusammensetzung kann der gleiche Aktivator, oder unterschiedliche Aktivatoren verwendet werden. Bevorzugt wird für alle Übergangsmetallkomponenten der gleiche Aktivator verwendet. Die Aktivierung der verschiedenen Übergangsmetallkomponenten kann am gleichen Ort erfolgen, z. B. im Reaktor, oder an unterschiedlichen Orten. In einer bevorzugten Ausführungsvariante wird ein Überschuß des Aktivators mit der frühen Übergangsmetall-Komponente gemischt, und diese Mischung zu der bereits mit dem Monomer kontaktierten späten Übergangsmetallkomponente gegeben.

Als Aktivator für die Katalysatorkomponente auf Basis eines späten Übergangsmetalls wird bevorzugt ein Aluminoxan eingesetzt.

Als Aktivator für die Katalysatorkomponente auf Basis eines frühen Übergangsmetalls wird im Fall einer Ziegler-Katalysatorkomponente bevorzugt ein Aluminiumalkyl und im Fall einer Metallocen-Katalysatorkomponente bevorzugt ein Aluminoxan und/oder ein Boran eingesetzt.

Optional enthält die erfindungsgemäße Katalysatorzusammensetzung eine oder mehrere Trägerkomponenten. In diesem Fall können sowohl die frühe wie auch die späte Übergangsmetallkomponente geträgert sein, oder es kann nur eine der beiden Komponenten geträgert sein. In einer bevorzugten Ausführungsvariante sind beide Komponenten geträgert, um eine relative räumliche Nähe der verschiedenen Katalysatorzentren sicherzustellen und somit eine gute Durchmischung der unterschiedlichen gebildeten Polymere zu gewährleisten.

Die Trägerkomponente ist bevorzugt ein poröser anorganischer oder organischer Feststoff. Bevorzugt enthält das Trägermaterial mindestens ein anorganisches Halogenid wie MgCl_2 oder ein anorganisches Oxid wie SiO_2 , Al_2O_3 , MgO , ZrO_2 , TiO_2 , B_2O_3 , CaO , ZnO , ThO_2 , Carbonate wie z. B. Na_2CO_3 , K_2CO_3 , CaCO_3 , MgCO_3 , Sulfate, wie Na_2SO_4 , $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, BaSO_4 , Nitrate wie z. B. KNO_3 , $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ sowie Oxide wie Na_2O , K_2O , Li_2O insbesondere Siliziumoxid und/oder Aluminiumoxid oder es enthält bevorzugt mindestens ein Homo- oder Copolymer, welches vernetzt sein kann, z. B. Polyethylen, Polypropylen, Polybuten, Polystyrol, mit Divinylbenzol vernetztes Polystyrol, Polyvinylchlorid, Acryl-Butadien-Styrol-Copolymer, Polyamid, Polymethacrylat, Polycarbonat, Polyester, Polyacetal oder Polyvinylalkohol. Auch Polymerblends können verwendet werden.

Das Trägermaterial kann vorbehandelt sein, z. B. durch Erhitzen bei Temperaturen von 50°C bis 1000°C , z. B. im Inertgasstrom oder im Vakuum bei 0,01 bar bis 0,001 bar, oder durch Mischung oder Umsetzung mit einer chemischen Verbindung.

Die chemische Verbindung kann mit Katalysatorgiften wie Aluminium-, Magnesium-, Bor- oder Lithiumalkylen reagieren oder zu einer Funktionalisierung der Oberfläche des Trägers führen. Dabei ist es unerheblich, ob das Trägermaterial bereits funktionelle Gruppen trägt oder diese erst nach der Vorbehandlung durch entsprechende Reaktionen auf der Oberfläche eingeführt werden.

Die Trägerung kann vorgenommen werden, indem die einzelnen Katalysatorkomponenten in beliebiger Reihenfolge gemischt werden. So kann z. B. die frühe und die späte Übergangsmetallverbindung auf den optimal vorbehandelten Träger (z. B. aus SiO_2) aufgebracht werden und anschließend mit dem Aktivator versetzt werden, vorzugsweise in Gegenwart von Monomer.

Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur Polymerisation von Ethylen in Gegenwart der erfindungsgemäßen Katalysatorzusammensetzung. Der Begriff Polymerisation umfaßt eine Umsetzung zu Polymeren, welche in der Summe maximal 3 gew.-% eines oder mehrerer olefinischer Comonomere enthalten, sowie eine Homopolymerisation von Ethylen.

Für den Fall, daß außer Ethylen weitere Comonomere eingesetzt werden, können die frühe und die späte Übergangsmetallkomponenten für alle eingesetzten Monomeren aktiv sein, jedoch kann auch eine Übergangsmetallkomponente spezifisch nur eines oder mehrere der eingesetzten Monomere umsetzen. Beispielsweise können Ethylen und ein α -Ole-

fin, welches vorzugsweise bis 20 C-Atome aufweist, eingesetzt werden. Dabei wird ein Gemisch zweier Copolymere erhalten, oder ein Gemisch eines Copolymers mit einem Ethylen-Homopolymer. Bevorzugt wird das Copolymer mit dem geringeren α -Olefin-Anteil von der späten Übergangsmetallkomponente gebildet.

Besonders bevorzugt wird in den erfindungsgemäßen Verfahren Ethylen ohne Zusatz weiterer Olefine polymerisiert, wobei ein Blend mindestens zweier verschiedener Polyethylene erhalten wird.

Das Polymerisationsverfahren erfolgt erfindungsgemäß in flüssiger Phase. Diese kann aus den eingesetzten Monomeren bestehen oder ein zusätzliches Suspensionsmedium enthalten. Bevorzugt erfolgt die Polymerisation unter Verwendung zusätzlicher Suspensionsmedien. Als Lösungs- bzw. Suspensionsmittel werden bevorzugt inerte organische Verbindungen eingesetzt. Besonders bevorzugt werden aromatische oder aliphatische Kohlenwasserstoffe oder deren Gemische eingesetzt. Besonders geeignet sind Toluol, Xylole sowie gesättigte aliphatische C_6 - C_{30} -Kohlenwasserstoffe. Das Verfahren kann auch in überkritischen Medien durchgeführt werden. Das Polymerisationsverfahren zeichnet sich dadurch aus, daß die polymeren Produkte während der Polymerisation eine zusätzliche Phase ausbilden. Dadurch können diese nach der Reaktion leicht vom Suspensionsmedium abgetrennt werden, z. B. durch Filtration oder Zentrifugieren.

Das Polymerisationsverfahren wird im Temperaturbereich von 25 bis 150°C, besonders bevorzugt 50 bis 90°C durchgeführt. Das Verfahren wird im Druckbereich von 2 bis 300 atm, bevorzugt 2 bis 100 atm, besonders bevorzugt 3 bis 30 atm durchgeführt.

Durch die Wahl entsprechender Reaktionsbedingungen, z. B. Temperatur, Zusatz von Kettenüberträgern wie z. B. Wasserstoff, Monomerkonzentrationen, sowie die Katalysatorkonzentration können Molekulargewichtsverteilungen, Verzweigungsgrad und sonstige Eigenschaften der gebildeten Polymeren gesteuert werden. Über die Konzentration der Monomere kann der Verzweigungsgrad der Polymere gesteuert werden. Die Umsetzung kann auch in zwei oder mehreren in Kaskade geschalteten Reaktoren erfolgen. Durch Zuführen der Katalysatorkomponenten in die einzelnen Reaktoren kann das Verhältnis der beiden Katalysatoren geändert werden. Das Verfahren kann ein- oder mehrstufig erfolgen. Erfindungsgemäß werden die Bedingungen so gewählt, daß die polymeren Produkte während der Reaktion eine zusätzliche feste Phase ausbilden.

Die Produktivität jeder einzelnen Übergangsmetallkomponente liegt vorzugsweise oberhalb von 1000 kg Polymer/(mol Übergangsmetall \times h), besonders bevorzugt oberhalb von 2000 kg Polymer/(mol Übergangsmetall \times h).

Das erfindungsgemäße Polymerisationsverfahren eignet sich zur Herstellung von Reaktorblends zweier oder mehrerer Polymere, welche vorteilhafte Anwendungs- und Verarbeitungseigenschaften besitzen. Die massenmittleren Molmassen der einzelnen Polymerfraktionen liegen bevorzugt im Bereich von 11 bis 10 000 kg/mol, besonders bevorzugt 20 bis 1000 kg/mol. Das molare Verhältnis der Anteile der späten Übergangsmetallkomponente(n) zu der/den weiteren Komponente(n) kann im Bereich von 0,1 : 99,9 bis 99,9 : 0,1 liegen, bevorzugt 1 : 30 bis 30 : 1. Das Verhältnis der Anteile der durch den späten Übergangsmetallkatalysator und der durch die weitere(n) Komponente(n) gebildeten Polymere kann im Bereich von 0,1 : 99,9 bis 99,9 : 0,1 liegen, bevorzugt 10 : 90 bis 90 : 10, besonders bevorzugt 1 : 1 bis 1 : 50.

Das erfindungsgemäße Polymerisationsverfahren ist besonders geeignet zur Homopolymerisation von Ethylen zu einem Blend zweier oder mehrerer Polymere in einem Flüssigverfahren, wobei diese während der Polymerisation als Suspension im Reaktionsmedium anfallen und somit eine leichte Abtrennung, z. B. durch Filtration oder Zentrifugieren, möglich ist.

Das erfindungsgemäße Polymerisationsverfahren ist besonders bevorzugt geeignet zur Homopolymerisation von Ethylen zu einem Blend zweier oder mehrerer Polymere, von denen mindestens eines die folgende Verzweigungsstruktur aufweist: Es enthält 2–40 Verzweigungen je 1000 CH_2 -Gruppen, besonders bevorzugt 5–15 Verzweigungen je 1000 CH_2 -Gruppen.

In einer weiteren Variante des erfindungsgemäßen Verfahrens können auch im wesentlichen lineare Polymerblends erzeugt werden, wobei die jeweiligen Polymere eine unterschiedliche molekulare Masse aufweisen.

Das erfindungsgemäße Polymerisationsverfahren ist besonders bevorzugt geeignet zur Homopolymerisation von Ethylen zu einem Blend zweier oder mehrerer Polymere, welcher eine Dichte im Bereich von 0.910 bis 0.970 g/mL aufweist.

In einer bevorzugten Anwendung wird das Verfahren zur Herstellung von Blends verwendet, welche mindestens 50 gew.-%, bevorzugt größer 80 gew.-%, eines linearen Ethylen-Homopolymer mit einer massenmittleren Molmasse von mindestens M_w 200 kg/mol, bevorzugt $M_w > 1000$ kg/mol enthalten. Lineare Polyethylene mit Molekulargewichten von $M_w > 1000$ kg/mol sind thermoplastisch schlecht oder gar nicht verarbeitbar, somit sind auch Blends dieser Polymere z. B. durch Extrusionsverfahren nur schwer herstellbar. Neben den im folgenden aufgeführten Vorteilen ist das erfindungsgemäße Verfahren also besonders geeignet zur Herstellung von Blends von sehr hochmolekularen Polyethylenen, die durch nachträgliche Blendverfahren aus den Einzelkomponenten nur sehr schwer zugänglich sind. Die Anwesenheit von verzweigten Anteilen in hochmolekularen Polyethylenen kann deren Anwendungs- und Verarbeitungseigenschaften verbessern.

Die Herstellung des Polymer-Blends bereits im Reaktor verringert den Energieverbrauch, erfordert keine nachträglichen Blend-Prozesse und ermöglicht eine einfache Kontrolle der Molekulargewichtsverteilungen, und der Molekulargewichtsfractionen der verschiedenen Polymere. Zudem kann eine gute Durchmischung der Polymere erreicht werden. Die Herstellung eines Blends zweier oder mehrerer Polymere von unterschiedlichem Verzweigungsgrad aus Ethylen ohne Zusatz eines Comonomers verringert die Kosten der eingesetzten Olefine, sowie die Anlagen- und sonstigen Kosten zur Bereitstellung des Comonomers.

Die nachfolgenden Beispiele dienen zur Erläuterung der Erfindung:

Die Polymerisationen wurden in einem 5L-Stahlautoklaven mit Heiz/Kühlmantel und mechanischem Rührer durchgeführt. MAO wurde als 10%ige toluolische Lösung eingesetzt (Fa. Witco). Für Versuche mit trägerfixiertem Cokatalysator wurde silicafixiertes MAO-S TA-2794 der Fa. Witco verwendet, Al-Gehalt 23 Massen-%. Bei dem als Reaktionsmedium eingesetzten Exxsol® handelt es sich um ein Gemisch aliphatischer Kohlenwasserstoffe mit einem Siedebereich von 100 bis 120°C. Die Handhabung von Katalysatorprecursoren und Cokatalysatoren, sowie von deren Lösungen bzw. Suspensionen erfolgte unter Schutzgasatmosphäre.

Die Verbindungen $[(\text{Aryl})\text{-N}=\text{C}(\text{R})\text{-C}(\text{R})=\text{N Aryl}]\text{iBr}_2$ wurden nach Johnson et al., J. Am. Chem. Soc. 1995, 117, 6414–6415 dargestellt. $[(2,6\text{-}\{(\text{2,6-}^1\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3)\text{-N}=\text{C}(\text{Me})\}_2\text{pyridin})\text{FeCl}_2]$ wurde nach dem von Small et al. beschriebenen Verfahren (9th IUPAC Symposium on Organometallic Chemistry, Göttingen 20.–25. Juli 1997, Poster 447) synthetisiert: Eine Lösung von 15.9 mmol 2,6-Diisopropylanilin und 6.13 mmol 2,6-Diacetylpyridin in 35 mL Methanol wurde über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Das ausgefallene Produkt wurde abfiltriert, mit wenig Methanol gewaschen und aus Methylenchlorid umkristallisiert. Eine Lösung von 0.38 mmol des so erhaltenen Liganden in 20 mL Methylenchlorid wurde bei Raumtemperatur über Nacht mit 0.38 mmol wasserfreiem Eisen(II)chlorid gerührt. Die erhaltene Suspension wurde filtriert, der Rückstand mit Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet. $[(2,6\text{-}\{(\text{2,6-}^1\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3)\text{-N}=\text{C}(\text{Me})\}_2\text{pyridin})\text{FeCl}_2]$ wurde als blaues Pulver erhalten.

GPC-Messungen erfolgten auf einem GPC 210 der Fa. PL auf Polystyrolgel-Säulen der Fa. PSS (Typ SDV, Porenweite 10^3 , 10^5 , 10^7 Angstrom). Die Messungen erfolgten bei 135°C in 1,2,4-Trichlorbenzol unter universeller Kalibrierung gegen lineares Polyethylen. ^{13}C NMR Spektren (75 MHz) wurden bei 90°C in Tetrachlorethan- d_2 /Hexachlorbutadien unter CPD- ^1H Entkopplung gemessen. Die Bestimmung von MVIs erfolgte bei 190°C nach ISO 1133.

Die Dichtebestimmungen erfolgten an gepressten Platten nach der Gradientenmethode.

Bei der Durchführung von Polymerisationen im Batch-Verfahren im Größenmaßstab der in den folgenden Beispielen beschriebenen Versuche ist es üblich, mit wesentlich höheren relativen Mengen Cokatalystor zu arbeiten, als dieses in einem Verfahren in größerem Maßstab, z. B. in kontinuierlichem Betrieb, erforderlich ist. Die Polymere wurden daher nach der Abtrennung vom Reaktionsmedium, wie in den folgenden Beispielen aufgeführt, mehrmals gewaschen, um eine vollständige Entfernung von Folgeprodukten des Cokatalysators zu gewährleisten, welche z. B. zu einer Verfälschung der Dichtemessungen führen könnten. Bei Durchführung in einem größeren Maßstab, mit geringeren relativen Mengen Cokatalysator, ist eine derartige Waschung nicht erforderlich.

In den im folgenden aufgeführten Versuchen wurde nach der Filtration der Reaktionslösung jeweils eine Probe des Filtrates in einen Überschuß Methanol gegeben. Es wurde keine Ausfällung von Polymer beobachtet. Dies belegt, daß die polymeren Produkte im verwendeten Verfahren durch die Filtration abgetrennt werden.

Beispiele 1–4 (s. Tabelle 1): Der Autoklav wurde mit 3.5 L Lösungsmittel beschickt, durch kurzes Rühren unter 10 atm mit Ethylen gesättigt, und auf Normaldruck entspannt. Sodann wurden eine Lösung der frühen Übergangsmetall-Katalysatorkomponente in 10 mL MAO, gefolgt von einer Lösung der späten Übergangsmetall-Katalysatorkomponente in 10 mL MAO in den Autoklaven gegeben. Der Autoklav wurde verschlossen, ein konstanter Druck von 10 atm Ethylen angelegt und auf 60°C temperiert. Nach der angegebenen Reaktionszeit wurde die Reaktion durch schnelles Abkühlen und Ablassen des Ethylens abgebrochen.

Die erhaltene Polymersuspension wurde auf einer Nutsche filtriert. Das erhaltene Polymerprodukt wurde durch Ausrühren mit HCl-saurem Aceton, Filtration, zweimaliges Ausrühren mit Aceton und jeweils anschließende Filtration behandelt und sodann in einem Vakuumtrockenschrank getrocknet.

Beispiele 1 und 2 sind im Sinne der Erfindung. Die Beispiele 3 und 4 dienen der Illustration.

Tabelle 2 gibt die Ergebnisse der ^{13}C NMR spektroskopischen Untersuchungen der Polymere hinsichtlich ihrer Verzweigungsstruktur wieder.

Beispiel 5

Die Polymerisation wurde analog Beispiel 1 durchgeführt (19.4 μmol $[(2,6\text{-}\text{Me}_2\text{C}_6\text{H}_3)\text{-N}=\text{C}(\text{Me})\text{-C}(\text{Me})=\text{N-(2,6-}^1\text{Me}_2\text{C}_6\text{H}_3)]\text{NiBr}_2$; 6.4 μmol $[(\text{Isopropyliden(fluorenyl)(cyclopentadienyl))zirkondichlorid}]$; 45 min Reaktionszeit). Es wurden 136 g Polymer erhalten.

Das Filtrat der Polymersuspension wurde am Rotationsverdampfer bei 30°C und 60 mbar eingeeengt und der Rückstand bei 20 mbar getrocknet. Es wurden 1.1 g eines weißen Feststoffes erhalten. Dieser ist in verdünnter Salzsäure unlöslich. Dieses Beispiel belegt die Abtrennung des Polymers vom Suspensionsmedium durch die Filtration.

Beispiel 6

Der Autoklav wurde mit 3.5 L Exxsol beschickt, durch kurzes Rühren unter 10 atm mit Ethylen gesättigt, und auf Normaldruck entspannt. Sodann wurden eine Lösung von 1.0 μmol $[\text{Bis(n-butylcyclopentadienyl)}]\text{zirkondichlorid}]$ in 10 mL MAO, sowie eine zweite Lösung von 15.3 μmol $[(2,6\text{-}\text{Me}_2\text{C}_6\text{H}_3)\text{-N}=\text{C}(\text{Me})\text{-C}(\text{Me})=\text{N-(2,6-}^1\text{Me}_2\text{C}_6\text{H}_3)]\text{NiBr}_2$ in 10 mL MAO in den Autoklaven gegeben. Über eine Schleuse wurden 30 mmol H_2 zugegeben (Partialdruck ca. 0.5 atm), sodann ein konstanter Druck von 10 atm Ethylen angelegt und auf 60°C temperiert. Nach 55 min wurde die Reaktion durch schnelles Abkühlen und Ablassen des Ethylens abgebrochen. Die erhaltene Polymersuspension wurde auf einer Nutsche filtriert. Das erhaltene Polymerprodukt wurde durch Ausrühren mit HCl-saurem Aceton, Filtration, zweimaliges Ausrühren mit Aceton und jeweils anschließende Filtration behandelt und sodann in einem Vakuumtrockenschrank getrocknet.

Es wurden 74 g weißes Pulver erhalten.

Dichte 0.949 g/mL.

MVI (21.6 kg) 30 mL/10 min.

Beispiel 7 (Vergleichsbeispiel)

Die Polymerisation wurde analog Beispiel 6 durchgeführt, jedoch mit $[\text{Bis(n-butylcyclopentadienyl)}]\text{zirkondichlorid}]/\text{MAO}$ als alleiniger Katalysatorkomponente und unter Zusatz von 15 mmol H_2 .

Es wurde ein Polymer mit MVI 250 mL/10 min (21.6 kg), Dichte 0.963 g/mL erhalten.

Beispiel 8 (Vergleichsbeispiel)

Die Polymerisation von Ethylen wurde analog Beispiel 6 durchgeführt, jedoch mit [{Bis(n-butylcyclopentadienyl)zirkondichlorid}] als alleiniger Katalysatorkomponente und in Abwesenheit von Wasserstoff.

Es wurde ein Polymer mit MVI 0.1 mL/10 min (21.6 kg), Dichte 0.938 g/mL erhalten.

Beispiel 9 (Vergleichsbeispiel)

Die Polymerisation wurde analog Beispiel 3 durchgeführt, jedoch unter Zusatz von 45 mmol H_2 . Das erhaltene Polymer weist einen MVI 1 mL/10 min (21.6 kg), und ein Molekulargewicht M_w 163 kg/mol, $M_w/M_n = 3.6$ auf. Das in Beispiel 3 erhaltene Polymer weist ein Molekulargewicht von M_w 126 kg/mol, $M_w/M_n = 3.0$ auf.

Beispiel 6 demonstriert in Verbindung mit Beispielen 3, 7, 8 und 9 die Regelung des Katalysators durch Wasserstoff. Die frühe Übergangsmetallkomponente ist wesentlich empfindlicher gegenüber Wasserstoff als die späte Übergangsmetallkomponente und kann daher selektiv geregelt werden

Beispiel 10

Der Autoklav wurde mit 3.5 L Exxsol beschickt, durch kurzes Rühren unter 10 atm mit Ethylen gesättigt, und auf Normaldruck entspannt. Sodann wurden ein Gemisch von 11 μ mol [{Isopropyliden(fluorenyl)(cyclopentadienyl)zirkondichlorid}], 1.00 g MAO-S und 10 mL Toluol, sowie ein zweites Gemisch von 58.1 μ mol [{(2,6- i Me $_2$ C $_6$ H $_3$)-N=C(Me)-C(Me)=N-(2,6- i Me $_2$ C $_6$ H $_3$)}NiBr $_2$], 1.01 g MAO-S und 10 mL Toluol in den Autoklaven gegeben. Der Autoklav wurde verschlossen, ein konstanter Druck von 10 atm Ethylen angelegt und auf 60°C temperiert. Nach 50 min wurde die Reaktion durch schnelles Abkühlen und Ablassen des Ethylens abgebrochen. Die erhaltene Polymersuspension wurde auf einer Nutsche filtriert. Das erhaltene Polymerprodukt wurde durch Ausrühren mit HCl-saurem Aceton, Filtration, zweimaliges Ausrühren mit Aceton und jeweils anschließende Filtration behandelt und sodann in einem Vakuumtrockenschrank getrocknet.

Es wurden 72 g weißes Pulver erhalten.

Dieses Beispiel demonstriert die Heterogenisierung des Katalysators.

Beispiel 11

Der Autoklav wurde mit 3.5 L Exxsol beschickt, durch kurzes Rühren unter 10 atm mit Ethylen gesättigt, und auf Normaldruck entspannt. Sodann wurden eine Suspension eines Ziegler-Katalysators (entsprechend 1 mmol Titan) in 10 mL MAO, sowie eine zweite Lösung von 19.0 μ mol [{(2,6- i Me $_2$ C $_6$ H $_3$)-N=C(Me)-C(Me)=N-(2,6- i Me $_2$ C $_6$ H $_3$)}NiBr $_2$] in 10 mL MAO in den Autoklaven gegeben. Sodann wurde ein konstanter Druck von 10 atm Ethylen angelegt und auf 60°C temperiert. Nach 45 min wurde die Reaktion durch schnelles Abkühlen und Ablassen des Ethylens abgebrochen. Die erhaltene Polymersuspension wurde auf einer Nutsche filtriert. Das erhaltene Polymerprodukt wurde durch Ausrühren mit HCl-saurem Aceton, Filtration, zweimaliges Ausrühren mit Aceton und jeweils anschließende Filtration behandelt und sodann in einem Vakuumtrockenschrank getrocknet.

Es wurden 114 g weißes Pulver erhalten.

Dichte 0.920 g/mL.

MVI (21.6 kg) 0.1 mL /10 min.

Beispiel 12 (Vergleichsbeispiel)

Die Polymerisation von Ethylen wurde analog Beispiel 11 durchgeführt, jedoch unter Verwendung des Ziegler-Katalysators als alleiniger Katalysatorkomponente. Es wurde ein Polymer erhalten, dessen MVI aufgrund der geringen Fließfähigkeit nicht meßbar ist.

Beispiele 11 und 12 demonstrieren die Herstellung von Reaktorblends mit hochmolekularem linearen Polyethylen-Anteil.

Beispiel 13

Der Autoklav wurde mit 3.5 L Exxsol beschickt, durch kurzes Rühren unter 10 atm mit Ethylen gesättigt, und auf Normaldruck entspannt. Sodann wurden eine Lösung von 5.0 μ mol [{2,6-((2,6- i Pr $_2$ C $_6$ H $_3$)-N=C(Me)) $_2$ pyridin}FeCl $_2$] in 10 mL MAO, sowie eine zweite Lösung von 0.5 μ mol [{Bis(n-butylcyclopentadienyl)zirkondichlorid}] in 10 mL MAO in den Autoklaven gegeben. Der Autoklav wurde verschlossen, ein konstanter Druck von 10 atm Ethylen angelegt und auf 60°C temperiert. Nach 35 min wurde die Reaktion durch schnelles Abkühlen und Ablassen des Ethylens abgebrochen. Die erhaltene Polymersuspension wurde auf einer Nutsche filtriert. Das erhaltene Polymerprodukt wurde durch zweimaliges Ausrühren mit Aceton und anschließende Filtration behandelt und sodann in einem Vakuumtrockenschrank getrocknet. Es wurden 184 g weißes Pulver erhalten.

Dichte 0.961 g/mL

MVI (21.6 kg): 10 mL/10 min.

Beispiel 14 (Vergleichsbeispiel)

Der Autoklav wurde mit 3.5 L Exxsol beschickt, durch kurzes Rühren unter 10 atm mit Ethylen gesättigt, und auf Normaldruck entspannt. Sodann wurden eine Lösung von 7.8 μ mol [{2,6-((2,6- i Pr $_2$ C $_6$ H $_3$)-N=C(Me)) $_2$ pyridin}FeCl $_2$] in 10

mL MAO in den Autoklaven gegeben. Der Autoklav wurde verschlossen, ein konstanter Druck von 10 atm Ethylen angelegt und auf 70°C temperiert. Nach 55 min wurde die Reaktion durch schnelles Abkühlen und Ablassen des Ethylens abgebrochen.

Die erhaltene Polymersuspension wurde auf einer Nutsche filtriert. Das erhaltene Polymerprodukt wurde durch Ausrühren und jeweils anschließende Filtration mit HCl-saurem Methanol, Wasser, Methanol und Aceton behandelt und sodann in einem Vakuumtrockenschrank getrocknet. Es wurden 80 g weißes Pulver erhalten.

Dichte 0.968 g/mL

MVI (21.6 kg): 170 mL/10 min

¹³CNMR Spektroskopie eines unter den gleichen Bedingungen in Toluol als Suspensionsmittel erhaltenen Polymeren zeigt, daß es sich um ein lineares Polyethylen handelt.

Tabelle 1.

Beispiel- Katalysatorkomponenten		n(1) /		n(2) /		Reaktions- zeit	Ausbeute Polymer / g	Verzw. / 1000 CH ₂	Dichte g / mL	MVI (21.6 kg) mL/10 min
Nr.		μmol	μmol	μmol	μmol					
1	A / B	28.8	12.4	28.8	12.4	30 min	193	11 ^{a)}	0.932	2
2	A / B	27.8	3.9	27.8	3.9	30 min	125	23 ^{a)}	0.918	14
3	A	28.6	-	28.6	-	56 min	102	29 ^{a)}	0.910	10
4	B	-	8.7	-	8.7	53 min	107	<2	0.953	4

A = [{{(2,6-Me₂C₆H₃)-N=C(Me)-C(Me)=N-(2,6-Me₂C₆H₃}}NiBr₂]

B = [{{Isopropyliden(flourenyl)}(cyclopentadienyl)}}zirkondichlorid]

Temperatur: 60 °C; Druck: 10 atm Ethylen; Reaktionsmedium: Toluol (Beispiel 3: Exxsol);

Cokatalysator: MAO.

a) ermittelt durch ¹³C NMR

Tabelle 2. Verzweigungsstruktur der Polymere

Beispiel- Nr.	Gesamtverzweigungen / 1000 CH ₂	Verzweigungen / 1000 CH ₂			
		Methyl	Ethyl	n-Butyl	Langkette ^{a)}
1	10.6	7.4	1.1	0.4	1.7
2	22.8	16.3	1.6	1.6	3.3
3	28.7	20.4	1.8	1.0	5.5

Ermittelt durch ¹³C NMR.

a) Hexyl-Verzweigungen oder höher.

Patentansprüche

1. Suspensions-Polymerisationsverfahren zur Herstellung von Polyethylen durch Polymerisation von Ethylen in Gegenwart einer Katalysatorzusammensetzung enthaltend

- A) mindestens einen Polymerisationskatalysator auf Basis einer späten Übergangsmetallkomponente, der ein Polyethylen mit einem Verzweigungsgrad von 0-40 Verzweigungen je 1000 Methylen-Gruppen erzeugt und
 B) mindestens einen weiteren Polymerisationskatalysator auf Basis eines frühen oder späten Übergangsmetall-

les, und die Polymerisation in Gegenwart eines unter den Reaktionsbedingungen flüssigen Mediums unter erhöhtem Druck durchgeführt wird und die Abtrennung des entstandenen Polymeren vom flüssigen Suspensionsmedium ohne Zusatz von Fällungsmitteln erfolgt.

2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß ein Polymerisationskatalysator auf Basis einer späten Übergangsmetallkomponente eingesetzt wird, der ein Polyethylen mit einem Verzweigungsgrad von 2-35 Verzweigungen je 1000 Methylen-Gruppen erzeugt.

3. Verfahren gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß als Polymerisationskatalysator eine frühe Übergangsmetallkomponente auf Basis eines Metalls der Gruppen IIIa bis VIIa, sowie der Gruppe der Lanthanoiden des Periodensystems der Elemente eingesetzt wird.

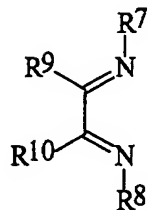
4. Verfahren gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß als Polymerisationskatalysator eine späte Übergangsmetallkomponente auf Basis eines Metalls der Gruppen IB und VIIa des Periodensystems der Elemente eingesetzt wird.

5. Verfahren gemäß Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß als Polymerisationskatalysator eine späte Übergangsmetallkomponente auf Basis einer Nickel-, Palladium-, Platin-, Eisen-, Ruthenium-, Kobalt- oder Rhodiumverbindung eingesetzt wird.

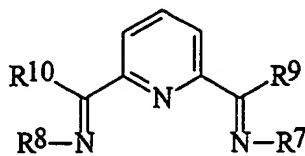
6. Verfahren gemäß Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß als Polymerisationskatalysator eine späte Über-

gangsmetallkomponente auf Basis einer Nickel-, Palladium- oder Eisenverbindung eingesetzt wird.

7. Verfahren gemäß Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß als Polymerisationskatalysator eine späte Übergangsmetallkomponente enthaltend einen Liganden der Formeln II und/oder III



(II)



(III)

worin

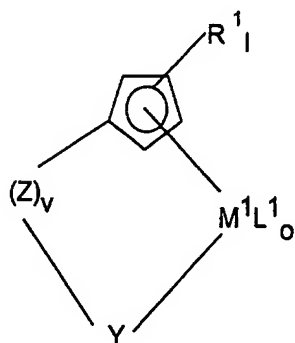
R^7 , R^8 unabhängig voneinander gleich oder verschieden C_1 - C_{40} -Kohlenwasserstoffreste, in welchen vorzugsweise das am Stickstoffatom gebundene Kohlenstoffatom mit mindestens zwei weiteren Kohlenstoffatomen verbunden ist,

R^9 , R^{10} unabhängig voneinander gleich oder verschieden ein Wasserstoffatom oder ein C_1 - C_{40} -Kohlenwasserstoffrest oder R^9 und R^{10} zusammen ein Ringsystem bilden bedeutet.

8. Verfahren gemäß Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß als Polymerisationskatalysator eine frühe Übergangsmetallkomponente auf Basis eines Ziegler-Katalysators und/oder eines Metallocen-Katalysators eingesetzt wird.

9. Verfahren gemäß Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß ein Ziegler-Katalysator auf Basis eines Metalls der IVa, Va und/oder VIa Gruppe des Periodensystems eingesetzt wird.

10. Verfahren gemäß Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß als Metallocen-Katalysator ein unverbrücktes oder verbrücktes Metallocen der Formel I



(I)

worin

M^1 ein Metall der Gruppe IIIa, IVa, Va oder VIa des Periodensystems der Elemente ist,

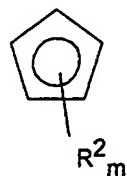
R^1 gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom oder SiR_3^3 sind, worin R^3 gleich oder verschieden ein Wasserstoffatom oder eine C_1 - C_{40} -kohlenstoffhaltige Gruppe, oder R^1 eine C_1 - C_{30} -kohlenstoffhaltige Gruppe ist, oder zwei oder mehrere Reste R^1 können so miteinander verbunden sein, daß die Reste R^1 und die sie verbindenden Atome des Cyclopentadienylringes ein C_4 - C_{24} -Ringsystem bilden, welches seinerseits substituiert sein kann,

I gleich 5 für $v = 0$, und 1 gleich 4 für $v = 1$ ist,

Y entweder

a) ein Element der V. (z. B. Stickstoff oder Phosphor) oder VI. (z. B. Sauerstoff oder Schwefel) Hauptgruppe des Periodensystems der Elemente ist, welches einen oder zwei C_1 - C_{20} -Kohlenwasserstoffsubstituenten trägt, oder

b) eine Rest der Formel



ist,
worin

R^2 gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom oder SiR_3^3 sind, worin R^3 gleich oder verschieden ein

Wasserstoffatom oder eine C₁-C₄₀-kohlenstoffhaltige Gruppe, oder R² eine C₁-C₃₀-kohlenstoffhaltige Gruppe ist, oder zwei oder mehrere Reste R² können so miteinander verbunden sein, daß die Reste R² und die sie verbindenden Atome des Cyclopentadienylringes ein C₄-C₂₄-Ringsystem bilden, welches seinerseits substituiert sein kann, und

m gleich 5 für v = 0, und m gleich 4 für v = 1 ist,

L¹ gleich oder verschieden sein können und ein Wasserstoffatom, ein C₁-C₂₀-Kohlenwasserstoffrest, ein Halogenatom, oder OR⁶, SR⁶, OSiR₃⁶, SiR₃⁶, PR₂⁶ oder NR₂⁶ bedeuten, worin R⁶ ein Halogenatom, eine C₁-C₁₀-Alkylgruppe, eine halogenierte C₁-C₁₀-Alkylgruppe, eine C₆-C₂₀-Arylgruppe oder eine halogenierte C₆-C₂₀-Arylgruppe sind, oder L¹ sind eine Toluolsulfonyl-, Trifluoracetyl-, Trifluoracetoxyl-, Trifluormethansulfonyl-, Nonafluorbutansulfonyl- oder 2,2,2-Trifluorethansulfonyl-Gruppe,

o eine ganze Zahl von 1 bis 4 ist,

Z ein verbrückendes Strukturelement zwischen den beiden Cyclopentadienylringen bezeichnet und v ist 0 oder 1, eingesetzt wird.

11. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Katalysatorzusammensetzung zusätzlich noch einen oder mehrere Aktivatoren enthält.

12. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Katalysatorzusammensetzung zusätzlich noch einen Träger enthält.

13. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Polymerisation im Temperaturbereich von 25 bis 150°C durchgeführt wird.

14. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Polymerisation im Druckbereich von 2 bis 300 atm durchgeführt wird.

15. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Polymerisation in Gegenwart von gesättigten aliphatischen und/oder aromatischen Kohlenwasserstoffen als Suspensionsmedium.

- Leerseite -